

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-073962

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 09-247578 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 29.08.1997 (72)Inventor : YOSHIO MASAYUKI
NISHIKAWA FUMISHIGE

(54) NONAQUEOUS SYSTEM SECONDARY BATTERY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous system secondary battery with high voltage, high capacity, superior cycle characteristic, and high storage characteristic and cycle characteristic at high temperature.

SOLUTION: In a nonaqueous system secondary battery having a negative active material capable of absorbing/releasing lithium ions, a positive active material comprising a lithium-containing complex oxide capable of absorbing/ releasing lithium ions, and a lithium ion conductive nonaqueous electrolyte, a spinel lithium manganese complex oxide represented by a general formula $\text{LiXMn}(2-\text{Y}-\text{Z})\text{MYCrZO}(4+\text{P})$ (where M represents Ni or Co, X, Y, Z, P are $0.85 \leq \text{X} \leq 1.2$, $0 < \text{Y} < 0.5$, $0 < \text{Z} < 1$, $2\text{Y} + \text{Z} = \text{X}$, and $\text{P} = 0$), and having a potential of 4.5 V or higher with respect to Li/Li^+ is used as the positive active material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-73962

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-247578

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 芳尾 真幸

佐賀県佐賀市本庄町大字本庄592番地29

(72) 発明者 西川 文茂

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

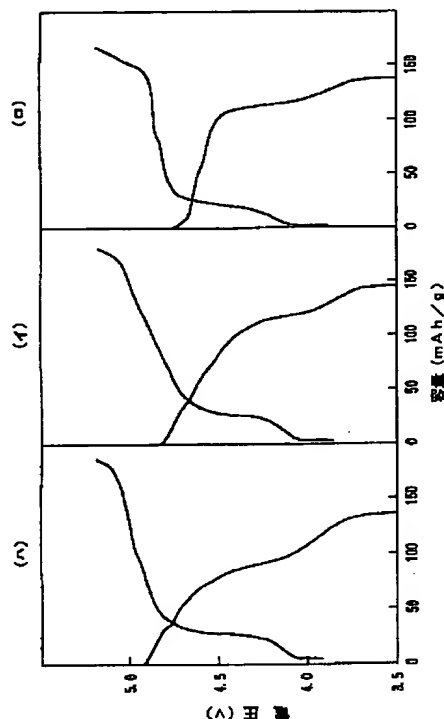
(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高電圧、高容量でサイクル性に優れ、さらに高温での保存およびサイクル性に優れた非水系二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極活物質と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能なリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質と、リチウムイオン伝導性の非水電解液を備えた非水系二次電池において、前記正極活物質として、一般式 $\text{Li}_x \text{Mn}_{(2-Y-Z)} \text{My} \text{Cr}_z \text{O}_{(4+P)}$ (ただし、MはNiまたはCoを示し、X、Y、Z、Pは各々0.85 ≤ X ≤ 1.2、0 < Y < 0.5、0 < Z < 1でかつ2Y + Z ≤ X、0 ≤ Pである) で表わされ、Li/Li⁺に対して4.5V以上の電位を有するスピネル系のリチウムマンガン複合酸化物を採用することからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極活物質と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能なリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質と、リチウムイオン伝導性の非水電解液を備えた非水系二次電池において、前記リチウム含有複合酸化物が次の一般式 $Li_x Mn_{(2-Y-Z)} My Cr_z O_{(4+P)}$ (ただし、MはNiまたはCoを示し、X、Y、Z、Pは各々 $0.85 \leq X \leq 1.2$ 、 $0 < Y < 0.5$ 、 $0 < Z < 1$ かつ $2Y + Z \leq X$ 、 $0 \leq P$ である) で表わされ、 Li/Li^+ に対して 4.5 V 以上の電位を有するスピネル系のリチウムマンガン複合酸化物であることを特徴とする非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムマンガン複合酸化物を正極に用いた非水系二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化、薄型化、軽量化の傾向は著しく、それに伴い電源となる電池に対しても駆動用、バックアップ用を問わず小型化、薄型化、軽量化かつ、高エネルギー密度化の要求が高まっている。機器の小型化、軽量化が可能なことからリチウムイオン二次電池は、最近携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器に広く用いられるようになってきた。

【0003】 現在一般に市販されているリチウムイオン二次電池は、正極活物質にコバルト酸リチウムを、負極活物質に炭素が用いられている。しかし、正極活物質のコバルト酸リチウムは、コバルトが高価である上、埋蔵量が少ないことから将来供給不足になる可能性がある。これに対し最近、安価で、埋蔵量が豊富な上、コバルト酸リチウムより重量あたりの容量が大きいニッケル酸リチウムやコバルト酸リチウムと同等の高電圧でのリチウムの吸蔵・放出が可能な正極活物質としてスピネル系のリチウム含有マンガン酸化物が注目され、多くの研究がなされている。しかし、さらに高電圧の正極活物質が開発されれば、より一層の高エネルギー密度化が可能になる。さらには、高容量ではあるが電位が高いためコバルト酸リチウム正極との組み合わせではエネルギー密度が低くなってしまう金属酸化物や、低温焼成炭素材料も負極に用いることも可能になる。このような目的で、スピネル系マンガン酸リチウムのマンガンの一部をニッケルで置き換えることが検討されている(ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルサイエンス 1994 年、141 巻、2279 頁)が、その電圧は 4.6-4.7 V で、必ずしも十分とはいえない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高電圧、高容量でサイクル性に優れ、さらに高温での保存およびサ

イクル性に優れた非水系二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らが鋭意検討した結果、スピネル系のリチウムマンガン複合酸化物の一部をクロムおよびニッケルまたはコバルトで置換したニッケル、クロム含有マンガン酸リチウムあるいは、コバルト、クロム含有マンガン酸リチウムが金属リチウムに対し約 4.8 V の高電圧を有し、かつサイクル特性が優れていることを見だし本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明は、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極活物質と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能なリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質と、リチウムイオン伝導性の非水電解液を備えた非水系二次電池において、前記リチウム含有複合酸化物が次の一般式 $Li_x Mn_{(2-Y-Z)} My Cr_z O_{(4+P)}$ (ただし、MはNiまたはCoを示し、X、Y、Z、Pは各々 $0.85 \leq X \leq 1.2$ 、 $0 < Y < 0.5$ 、 $0 < Z < 1$ かつ $2Y + Z \leq X$ 、 $0 \leq P$ である) で表わされ、 Li/Li^+ に対して 4.5 V 以上の電位を有するスピネル系のリチウムマンガン複合酸化物であることを特徴とする非水系二次電池である。

【0007】 以下本発明につき詳細に説明する。本発明は、正極活物質としてのリチウム含有複合酸化物が、次の一般式 $Li_x Mn_{(2-Y-Z)} My Cr_z O_{(4+P)}$ (ただし、MはNiまたはCoを示し、X、Y、Z、Pは各々 $0.85 \leq X \leq 1.2$ 、 $0 < Y < 0.5$ 、 $0 < Z < 1$ かつ $2Y + Z \leq X$ 、 $0 \leq P$ である) で表わされ、 Li/Li^+ に対して 4.5 V 以上の電位を有するスピネル系のリチウムマンガン複合酸化物であることを特徴とする非水系二次電池である。 $LiMn_2O_4$ であらわされるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物の放電電位は、3 V 付近と 4 V 付近に現れ、通常非水系二次電池正極としては 4 V 領域が利用され、その容量は 120 mAh/g 程度である。

【0008】 一方、 $LiMn_2O_4$ のマンガンの一部をニッケルで置換した $LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O_4$ では、高電位プラトーが 4.4-4.7 V にあられ、サイクル特性は良好であるが、放電電位はまだ不十分である。また、マンガンの一部をクロムで置換した $LiMn_{1.2}Cr_{0.8}O_4$ は、高電位プラトーが 4.9 V-4.5 V にあられ、より一層の高電圧化が可能であるが、サイクル特性が悪い。そこで、本発明者らはマンガンの一部をニッケルとクロムの両方で置換すると、高電位でかつサイクル特性に優れた正極材料が得られることを見いだした。さらには、ニッケルとコバルトの両方で置換しても同様の効果が得られることを見いだした。

【0009】 このようにマンガンの一部を他の金属元素で置換することによってこのような効果が得られる理由は明確ではないが、置換元素の 4.5 V 以上の電圧での

酸化還元が安定的に行なわれ (Ni、Coの2+から4+、Crの3+から4+)、かつ結晶構造の安定化が図られていると考えられる。本発明の上記スピネル系のリチウムマンガン複合酸化物は、好ましくは上記X、Y、Zの値が次の範囲のものである。

$$1. \quad 0.0 \leq X \leq 1.15$$

$$0. \quad 0.5 \leq Y \leq 0.4$$

$$0. \quad 4 \leq Z < 0.8$$

【0010】本発明の上記スピネル系のリチウムマンガン複合酸化物を合成するためのマンガン化合物としては、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、 γ -MnOOH、炭酸マンガン、硝酸マンガン等が用いられ、リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム等が用いられ、そしてニッケル、コバルト、クロムの化合物としては、それぞれの酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩等を用いることができる。

【0011】その際の加熱処理温度は、650℃～900℃が好ましく、さらには750℃～900℃がより好ましく、加熱雰囲気は、空気中あるいは酸素雰囲気下、または窒素雰囲気下が好ましい。本発明の上記スピネル系のリチウムマンガン複合酸化物を合成する方法は、Li原子数がXモルとなる量のリチウム化合物と、マンガン原子数が(2-Y-Z)モルとなる量のマンガン化合物と、ニッケル原子数がYモルとなる量のニッケル化合物、又はコバルト原子数がYモルとなる量のコバルト化合物と、クロム原子数がZモルとなる量のクロム化合物とを混合し、上記温度及び雰囲気下で加熱することからなる。

【0012】本発明のスピネル系リチウムマンガン複合酸化物よりなる正極活物質と組み合わせて用いられる負極活物質としては、通常この種の非水電解質二次電池に用いられる材料がいずれも使用可能で、例えば金属リチウム、リチウム合金、TiO₂、SnSiO₃などの金属酸化物、LiCoN₂等の金属窒化物、炭素材料などを用いることができる。炭素材料としてはコークス、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素等を用いることができる。また、負極活物質としては高容量ではあるが、電位が高いため現行のコバルト酸リチウム正極との組み合わせではエネルギー密度が低くなってしまう金属酸化物や、低温焼成炭素材料も不都合なく用いることができる。

【0013】電解液としては、リチウム塩を電解質とし、非水溶媒に溶解したものを使用できる。電解質としては、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂Nなどを単独もしくは2種類以上を混合して用いることができる。有機溶媒としては、特に限定されないが、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類などが挙げられ、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メ

チルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、γ-ブチロラクトンなどの溶媒を単独もしくは2種類以上を混合して用いることができる。これらの溶媒に溶解される電解質の濃度は0.5～2.0モル/リットルで用いることができる。

【0014】上記の他に、上記電解質を高分子マトリックスに均一分散させた固体または粘稠体、あるいはこれらに非水溶媒を含浸させたものを用いることができる。高分子マトリックスとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどを用いることができる。また正極と負極の短絡防止のためのセパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースなどの材料の多孔性シート、不織布等が用いられる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【実施例】

(実施例1) 正極活物質の合成は以下の手順で行った。硝酸マンガン、硝酸ニッケルと硝酸クロムをMn、Ni、Crの原子数が各々(2-Y-Z)=1.4モル、Y=0.2モル、Z=0.4モルとなるような割合で秤取り混合し、精製水を加え硝酸水溶液を作った。次にLi原子数(X)が1.0モルとなる量の水酸化リチウムと充分量のアンモニア水を加え、混合し沈殿を作った。その沈殿物を100℃で加熱し、次いで硝酸アンモニウムを除去するために、150℃で加熱、さらに450℃で加熱した。

【0016】最後に空气中750℃12時間加熱処理を行うことによって、リチウム含有複合酸化物を得た。得られた生成物は、X線回折と化学分析によりスピネル系構造のLiMn_{1.4}Ni_{0.2}Cr_{0.4}O₄であった。このリチウムマンガン複合酸化物100重量部に対し、導電剤としてアセチレンブラック3重量部と鱗片状黒鉛3重量部を混合した後に、総重量に対し3重量部の割合でN-メチルピロリドン(NMP)を添加して湿式混合を行いペーストとした。次いでこのペーストを正極集電体である厚さ20μmのアルミ箔の両面に均一に塗布し乾燥させた後、150℃に加熱したローラープレス機で加圧成形して帯状の正極を得た。

【0017】正極と負極としての金属リチウムを25μm厚のポリエチレン微多孔膜のセパレータを介して対向させ、三極式のガラスセルに組み、1.0モル/リットルのLiPF₆を溶解したエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)の混合溶液(容量比1:2)を注入し、充放電容量とサイクル性の測定に供した。次いで、黒鉛化メソカーボン繊維95重量部と鱗片状黒鉛5重量部の混合物に、カルボキシメチルセルロース1重量部とスチレンブタジエンゴム2重量部、溶剤として精製水を添加して湿式混合を行いペーストと

した。このペーストを負極集電体である厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後加圧成形して帯状の負極を作製した。

【0018】上記帯状正極と上記帯状負極の間にセパレーターとして $25\mu\text{m}$ の厚さのポリエチレン微多孔膜を挟んでロール状に巻いて捲回体とした。鉄製の角形缶の底部に絶縁性のフィルムを挿入し、前記捲回体を押し潰して挿入した。次いで捲回体から取り出した負極タブを閉塞蓋体に、正極タブを閉塞蓋体の正極ピンに各々溶接した。電池缶の中にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:2の混合溶媒に1モル/リットルの濃度で LiPF_6 を溶解した電解液を注液した後、閉塞蓋体を溶接し、厚さ 8.6mm 、巾 34mm 、高さ 48mm の角形電池を作製し、高温特性試験に供した。

【0019】(実施例2) 実施例1と同様の方法で $\text{LiMn}_{1.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$ を合成した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて実施例1と同様に電池を作製した。

(実施例3) 実施例1と同様の方法で $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_4$ を合成した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて実施例1と同様に電池を作製した。

【0020】(実施例4) マンガン化合物として電解二酸化マンガン、リチウム化合物として LiOH 、コバルト化合物として硝酸コバルト、クロム化合物として硝酸クロムを用い、 Mn 、 Li 、 Co 、 Cr の原子数が各々 $(2-Y-Z)=1.4$ モル、 $X=1.0$ 、 $Y=0.2$ モル、 $Z=0.4$ モルとなるような割合で秤取り混合し、これを空气中で 850°C で24時間加熱処理して $\text{LiMn}_{1.4}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ を得た。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて実施例1と同様に電池を作製した。

【0021】(実施例5) 実施例1と同様の方法で $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ を合成した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて実施例1と同様に電池を作製した。

(実施例6) 実施例1と同様の方法で $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ を合成した。

【0022】得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:2の混合溶媒に1モル/リットルの濃度で LiBF_4 を溶解したものを使用した以外は実施例1と同様に電池を作製した。

(比較例1) 実施例1と同様の方法で、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ を合成した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて実施例1と同様に電池を作製した。

【0023】(比較例2) 実施例1と同様の方法で、 $\text{LiMn}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_4$ を合成した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて実施例1と同様に電池を作製した。

(比較例3) 電解二酸化マンガン、 Li_2CO_3 および

硝酸クロムを用い、空气中 900°C 24hr加熱処理して $\text{LiMn}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$ を合成した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて実施例1と同様に電池を作製した。

【0024】(比較例4) 実施例1と同様の方法で $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.90}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ を合成した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:2の混合溶媒に1モル/リットルの濃度で LiBF_4 を溶解したものを使用した以外は実施例1と同様に電池を作製した。

(試験結果) 実施例及び比較例で作製した電池を以下のように評価した。充電電圧 5.2V で5時間充電を行った後、放電レート 0.3C の電流で 3.5V まで放電を行い、1グラム当たりの容量を求めた。さらに室温(25°C)で、上記の充放電条件でサイクル試験を行った。

【0025】実施例1及び比較例1~2の放電曲線及びサイクル特性(25°C)は、図1(イ)~(ハ)(右上がりの曲線は充電曲線、右下がりの曲線は放電曲線である。)及び図2に示されている。図1~図2に示すとおり、本発明の非水系二次電池は、次の一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{(2-Y-Z)}\text{M}_Y\text{Cr}_Z\text{O}_{(4+P)}$ (ただし、 M は Ni または Co を示し、 X 、 Y 、 Z 、 P は各々 $0.85 \leq X \leq 1$ 、 2 、 $0 < Y < 0.5$ 、 $0 < Z < 1$ でかつ $2Y + Z \leq X$ 、 $0 \leq P$ である)で表わされ、 Li/Li^+ に対して 4.5V 以上の電位を有するスピネル系のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いることにより、高電圧、高容量でサイクル性に優れていることが判る。

【0026】(試験結果) さらに、高温特性評価用の電池を充電電圧 5.2V で5時間充電を行った後、放電レート 0.5C で 3.5V まで放電を行い電池容量を求めた。続いてこの充放電サイクルを5サイクル繰り返した後、 5.2V の充電状態で 85°C 下、120時間保存後、室温まで冷却し放電を行った。自己放電率は $\{1 - (6\text{サイクル目の放電量}/5\text{サイクル目の放電量})\} \times 100$ により求めた。また、同時に作製した別のセルを用い、充電電圧 5.2V で5時間充電を行った後、放電レート 0.5C で 3.5V まで放電を行うサイクルを60℃下、100サイクル行い、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を求め、60℃でのサイクル維持率とした。

【0027】この高温での保存とサイクルの試験の結果は、表1に示されている。表1に示すとおり、本発明の非水系二次電池は、高温での保存およびサイクル性も優れていることが判る。

【0028】

【表1】

表 1

	60℃サイクル 容量維持率 (%)	85℃120時間保存 自己放電率 (%)
実施例 1	80	25
実施例 2	81	30
実施例 3	85	15
実施例 4	87	18
実施例 5	85	20
実施例 6	85	25
比較例 1	78	50
比較例 2	30	65
比較例 3	40	80
比較例 4	55	40

【0029】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は次の一般式

$$\text{Li}_x \text{Mn}_{(2-Y-Z)} \text{M}_Y \text{Cr}_Z \text{O}_{(4+P)}$$
 (ただし、Mは

NiまたはCoを示し、X、Y、Z、Pは各々 $0.85 \leq X \leq 1.2$ 、 $0 < Y < 0.5$ 、 $0 < Z < 1$ でかつ $2Y + Z \leq X$ 、 $0 \leq P$ である)で表わされ、 Li/Li^+ に対して4.5V以上の電位を有するスピネル系のリチウムマンガ複合酸化物を正極活物質に用いることにより、高電圧、高容量でサイクル性に優れ、さらに高温での保存およびサイクル性にも優れた非水系二次電池を得ることができ、より高エネルギー密度の電池を提供することからその工業的価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

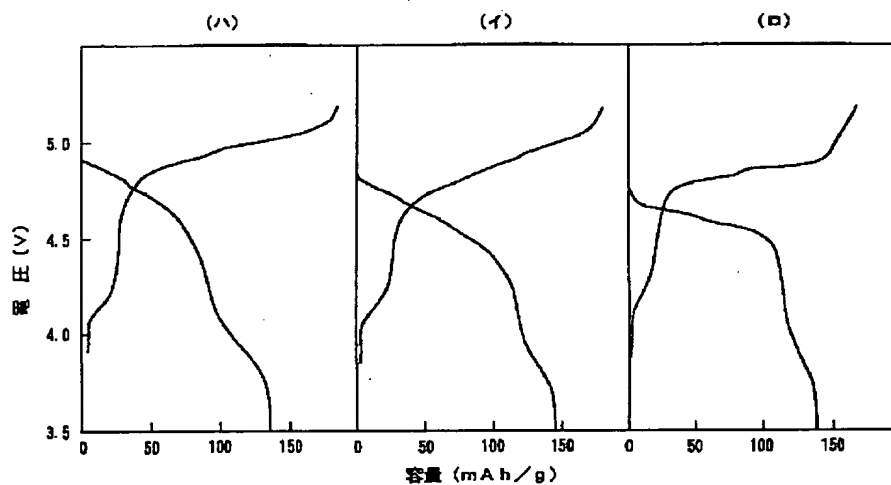
【図1】 (イ) 実施例1の $\text{LiMn}_{1.4} \text{Cr}_{0.4} \text{Ni}_{0.2} \text{O}_4$ の放電曲線を示す図である。

(ロ) 比較例1の $\text{LiMn}_{1.6} \text{Ni}_{0.4} \text{O}_4$ の放電曲線を示す図である。

(ハ) 比較例2の $\text{LiMn}_{1.2} \text{Cr}_{0.8} \text{O}_4$ の放電曲線を示す図である。

【図2】 実施例1及び比較例1～2の電池のサイクル性(1グラム当たりの放電容量)を示す図である。

【図1】



【図 2】

